

⑪ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑬ 特許出願公開
昭59—71850

⑭ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
B 32 B 5/18 7603—4F
27/32 1 0 1 6921—4F
// B 29 C 27/20 7438—4F

⑮ 公開 昭和59年(1984)4月23日
発明の数 1
審査請求 有

(全 18 頁)

⑯ 熱収縮可能複合構造体物品

⑰ 特 願 昭58—136923

⑱ 出 願 昭50(1975)11月5日

優先権主張 ⑲1974年9月13日 ⑳米国(US)
⑳505646

㉑1975年3月5日 ㉒米国(US)
㉒555507

㉓ 特 願 昭50—109548の分割

㉔ 発 明 者 ジェイムズ・アラム・カラベデ

㉕ 出 願 人

イアン

アメリカ合衆国ニューヨーク州
ガーディン・シティ・フォース
・プレイス8

オーエンス・イリノイ・インコ
ーポレーテッド

アメリカ合衆国オハイオ州トレ
ド・マディソン・アヴェニウ40
5

㉖ 代 理 人

弁理士 川原田一穂

明 細 書

1. 発明の名称 熱収縮可能複合構造体物品

2. 特許請求の範囲

熱収縮可能複合構造体物品において、(1)独立気泡含有—熱収縮可能重合体材料からなる第1層を有し、この重合体材料は主必須成分としてポリスチレンを含み、かつその中に、エチレンとビニルアセテートとの共重合体、エチレンと α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステルとの共重合体、エチレンと α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸との共重合体およびその混合物からなる群から選択された物質が0重量多ないし融和可能量添加されており、そして

(2)前記第1層に接着係合した第2層を有し、この第2層はエチレン成分を主必須成分とする非発泡重合体材料からなるものであって、そしてその中に、ビニルアセテート、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステル、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸およびその混合物からなる群から選択された添加成分が添加されてお

り、この非発泡層中の前記添加成分の量は、前記各層の相互接着を促進するに十分な量である

ことを特徴とする熱収縮可能複合構造体物品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱収縮複合構造体物品に関するものである。この複合構造体物品はたとえばびんおよびかめの如き容器（たとえばガラス容器）の外包材として適したものであって、これを容器に適用することによってパッケージが作成できる。（ここに「パッケージ」とは、外包材付容器のことである）。本発明は特に、容器の壁部の外周部に、熱収縮した熱可塑性発泡部材（cellular member）を有するパッケージの作成のために適した前記複合構造体に関する。

開口部を画定する上部リム部と、底部を画定する下方部と、環状壁部（該リム部と該底部との間にあるもの）とを有するびんまたはかめ等の容器のために、少なくとも該容器の壁部の軸方向に沿った或部分の周辺部に、発泡（または細胞状）熱可塑性材料からなる熱収縮部材（heat-shrunk

member)をびったりと取付けることによってパッケージを作る技術が最近パッケージ業界において開発され、かなりの成果をあげている。この熱収縮部材は一般にスリーブまたはチューブの形をしており、そしてこれはパッケージ自体の性能改善に大きく寄与するものであり、そしてその効果は容器がガラス容器であるパッケージの場合に特に顕著である。このようなパッケージは米国特許第3760968号明細書等に記載されている。かかるパッケージは、たとえば次の製造方法に従って製造できる。最初に、熱収縮可能-発泡熱可塑性材料からなるウェブ、フィルムまたはシートを常法に従って製造する〔たとえば、吹込発泡(blow bubble)押出方法の如き押出方法に従って製造する〕。この押出操作は、かかるシートに熱収縮特性を付与するように実施される。このために、慣用伸長操作も実施できる。この伸長操作は、熱収縮、配向または伸長が主として機械方向(machine direction)(押出機の軸方向)のみに起るように、そしてその横断(直角)方向には熱収縮が少

すなわち、このスリーブ作成前の前記直角方向(横断方向)がこのスリーブ自体の軸方向になるようにする。こうすることによって、容器周囲で、その軸方向よりも周方向(半径方向)に対して一層顕著な収縮が起るようになる。また、このスリーブは、スキン層の厚みが大きい方の表面が内面になるように作らなければならない。

一般に、細長形シートから次の方法によってスリーブを作ることができる。この細長形シートをマンドレルと接触させ、細長形シート上の対向末端部に封着操作を行い、たとえば、これらの末端部を重ね合わせて適当な手段(たとえば押圧加熱手段)により封着する。

次いでこのスリーブを容器の周囲に、いわゆる入れ子の形で(telescopically)はめこむことによりこのスリーブを容器の壁部の周囲に配置し、そしてこのスリーブを熱収縮させて、該スリーブが容器の壁の周囲においてこの壁部を押圧するような形でびったりと係合するようにするのである。したがって、この熱収縮操作実施後には、このス

ししか起らないように実施される。さらに、このシートまたはウェブを空気で冷却してその各表面にスキン(skin)層を形成させ、これによって、かかる発泡ウェブの各表面の密度がその中心部の密度より大きくなるようにし、かつ、一方の表面にあるスキン層の厚みが他の面にあるスキン層の厚みよりも少なくとも約1.2倍大きくなるようにする。これらの表面は平滑にし、すなわち、フィブリル化が起る程度まで粗面化すべきではない。次にこのシートまたはフィルムに、所望に応じて適当なデコレーション模様(decoration image)をつけることができる。其後にこのシートは機械方向に沿って切断でき、細長形(rectilinear)フィルムまたはシートを作ることができる。これらの細長形フィルムやシートを前記パッケージの製造原料として用いるのである。この時点においてこれらの細長形シートまたはフィルムを直角方向に切り、そして一般に直円筒状のスリーブを作る。この場合、このスリーブ作成前の機械方向がこのスリーブの周方向(半径方向)になるように、

スリーブは容器の環状側壁の外周部に配置されており、そして前記側壁の軸方向部分のうちの少なくとも一部の周囲に一般に“熱収縮した状態”で存在している。たとえば、くぼみの付いた底部(たとえば凹所付底部)を有する容器の場合には、熱収縮後のスリーブは、前記容器の底部の凹所の方に向かって収縮した下部環状部を有するものになるであろう。このようなプラスチックカバーの付いた容器を作る方法は、米国特許第3767496号明細書等に記載されている。また米国特許第3802942号明細書も参照されたい。後者の米国特許明細書には、このようなパッケージを作るために適当な製造装置も開示されている。

勿論前記容器には、その周囲に前記熱収縮部材を配置することの他に、容器上の種々の個所に種類の熱可塑性被覆材料を配置することも可能である。この熱収縮部材を他の種々の種類の重合体材料と組合わせて使用することは、米国特許出願第372156号明細書(出願日1973年6月21日)に記載されている。

熱収縮すべきスリーブの製造原料である細長形シートまたはフィルムを作るための原料として上記各特許明細書に開示されている材料の例には次のものがあげられる：ポリビニルクロライド、中密度および低密度ポリエチレン、ポリスチレン、"カルボン酸単量体とエチレンとの共重合体"（商品名サーリン）、セルロースエステル（たとえばセルロースプロピオネート、-ブチレート、-アセテート）、ポリアミド、ポリウレタン。商業的立場からみて、今迄最も適当であると考えられていた材料は、一般用の独立気泡含有発泡ポリスチレン材料である。この発泡ポリスチレン材料は種々の好ましい性質を有するが、しかしまた、多少の欠点をも有するものである。すなわちこの材料はもろく、かつ亀裂が生じ易く、かつガラス破損防止保護力が弱い。しかも該材料はへこみやすく（denting）、きずがつきやすく（scarring）、裂けやすく（tearing）、かつ割れやすい（splitting）ものである。このような保護材付ガラス容器の製造方法には前記保護材を縦方向ま

れる性質の例には、容易に印刷できること、可撓性が良好であること、もろくないこと、割れ目ができにくいこと、ガラス保持力が良好であること、そして、へこみにくく、きずがつきにくく、裂けにくく、かつ、割れにくいことがあげられる。

本発明に従えば、非常にすぐれたスリーブ部材が得られ、かつ、前記の技術的問題が完全に解決できるのである。すなわち、ほどよく調和した諸性質を有するスリーブ部材の製造という当業界の要望が、本発明によって完全に満たされたのである。

本発明の一具体例によれば、次の条件をみたす容器の改善が達成できる。すなわちこの容器は、環状リムがあり、該リムは容器の一端において開口部を画定し、容器の下端は底部を形成し、該リムと該下端との間には環状壁があり、そして該壁部の外周部には"熱収縮した重合体スリーブ"がぴったり付いているものである。

本発明のもう一つの具体例によれば、スリーブの周方向が主配向方向または熱収縮方向であると

たは横方向に切断する工程が含まれることがあるが、この場合には、前記の欠点は特に重大な問題になる。しかもこのような欠点は、かかるパッケージの製造のために前記保護材を採用することより得られるべき経済的効果を減少させ、かつ消費者の信用を落す原因となるものである。其他の公知材料もまた種々の欠点をもっている。

ポリスチレンスリーブにみられる前記の欠点を改善するために種々の試みがなされた。たとえば、このスリーブの表面にポリエチレン層を形成させる試みがなされた。この場合には、ポリスチレンスリーブの外面にポリエチレン層が形成され、この状態でこのスリーブがガラス容器等々に使用されるのである。しかしこの試みは十分な成果を収めなかった。その理由の一つとして、ポリスチレン層へのポリエチレン層の付着力が弱いことがあげられる。

かように、すぐれた性質を有するスリーブ部材を作るための前記の技術的問題は、今迄充分に解決されていなかった。このスリーブ部材に所望さ

いう特徴を有するスリーブを熱収縮可能重合体シートから作り、このスリーブを容器の側壁の周囲に、抜き差し自在の状態で配置し、そしてこのスリーブを熱収縮させてこれを前記側壁とぴったり係合させることからなるスリーブ付容器製品（すなわち前記パッケージ）の製造方法の改善が達成できる。

前記の物品およびその製法の改善は、本発明に従えば、或特定の熱収縮可能重合体シートならびにスリーブを用いることにより達成できるのである。

すなわちこのシートおよびスリーブは独立気泡含有発泡重合体材料層（発泡層）と非発泡重合体層（非発泡層）とを有する複合構造体（composite structure）からなるものであり、しかしこの独立気泡含有発泡重合体材料層は多量のポリスチレンを含み、かつその中に、エチレンとビニルアセテートとの共重合体、エチレンと α,β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステルとの共重合体、エチレンと α,β -モノエチレン型不飽

和カルボン酸との共重合体、またはその混合物が、 O 重量多ないし融和可能量(compatible amounts)添加されているものである。前記非発泡重合体層は多量のエチレン成分を含み、かつその中に、ビニルアセテート、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステル、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸またはその混合物が添加成分として添加されているものであり、しかしてこの非発泡層に添加される前記添加成分の量は、これらの2つの層の相互接着を促進するに充分な量でなければならない。本発明の一具体例によれば、前記発泡層は容器の壁部との係合のために利用され、非発泡層は発泡層と接着、係合して、容器の周囲部に平滑な、光沢のある、かつ非フィブリル化性の外面を形成する。本発明のもう一つの具体例によれば、非発泡層は、容器の壁部と発泡層との間に配置される中間層として利用される。

本発明の一具体例に従えば、第1図記載の改善されたパッケージ(スリーブ付容器)が提供される。第1図はこのパッケージの垂直断面図である。

端部 8 にくぼみがあり、すなわちこの容器は、スリーブ 2 を有する凹形底部をもっている。このスリーブ 2 は、該底部の凹所の方に一部伸びている下部環状部を有する。

本発明のもう一つの具体例によれば、複合体スリーブ 2 の層 22 は非発泡重合体材料からなるものであってよく、そして層 24 は独立気泡含有発泡重合体材料からなるものであってよく、そして層 24 は接着により層 22 と係合している。もし所望ならば、このスリーブは全高スリーブ(full height sleeve)であってもよく、しかし全高スリーブとは、容器の壁部のほとんど全体にわたって取付けられているスリーブのことである(たとえば、米国特許第3760968号の第14図参照)。

本発明の一具体例に従えば非発泡層が内側に配置できるが、この具体例に従って複合構造体をスリーブまたはチューブ部材の形で、高温(たとえば約 $140-200^{\circ}\text{F}$ の範囲の温度)のガラス容器の周囲に、いわゆる入れ子の形で配置するにあ

このパッケージは容器 10 と、複合構造体である熱収縮スリーブ 2 とからなる。容器 10 には上部リム 4 があり、このリムは容器 10 の開口部 6 を画定するものである。さらに、下端部または底部 8 があり、そしてリム 4 と下端部 8 との間には環状側壁 20 がある。勿論この容器は任意の形のものでよく、かつ任意の材料を用いて製造できる。しかしながら、ここでは、一例として、ガラス容器である場合について述べることにする。この最終パッケージ物品は、開口部 6 を閉じるための閉鎖手段(図示せず)を有するであろう。複合構造体である重合体スリーブには壁部 20 の外周部に配置され、そして熱収縮によってぴったりと係合している。図示されているように複合体型スリーブ 2 は2層構造のものであり、第1層 22 は独立気泡含有発泡重合体材料からなり、そして第2層 24 と接している。第2層 24 は非発泡重合体材料からなり、そして発泡層 22 の外側にあって発泡層 24 と接着、係合している。また第1図記載のパッケージでは、容器 10 の下

たり、既述の組成を有する重合体材料を使用した場合には、非発泡層が粘り状態(sticky or tacky)になることがある。なぜならばその軟化点が、"高温状態にある容器により該層に伝達された温度に近い温度"である場合があり得るからである。このような場合には、スリーブが粘くなって容器に引付き易いので、スリーブを容器の外周部の所定の位置に手早くはめこむことができないという面倒な事態が生ずることがある。この問題を避けるために、本発明のもう一つの具体例に従えば複合シートおよび/またはスリーブに、非粘着性重合体材料からなる層をとりつけることができ、または非発泡層の上に非粘着性材料からなる被覆をほどこすことができる。すなわち、加熱された容器がかなり熱いので前記非発泡層が粘くなり、スリーブを容器の周囲上の所定の位置までスリップさせることが困難になることがあるが、この技術的困難は"この非発泡層の粘化をもたらすような場所までこの非発泡層を近付けることなくこの非発泡層を加熱容器上をスリップさせて所

定の位置にはめこむことを可能にする”ような熱的性質を有する重合体材料を前記非発泡層に取り付けることにより解決できる。このような特定の熱的性質を有する重合体材料からなる薄層または被覆は、溶媒使用被覆方法 (solvent coating) の如き公知方法に従って形成させることができる。かかる被覆方法においては、所定の重合体を有機溶媒中に入れて作った溶液が使用される。そしてこの溶液を、たとえばデコレーション操作実施前の細長形シートに塗布するか、あるいは、デコレーション実施後の細長形シート (ただし、スリーブ形の部材に加工する前のシート) に塗布するのが特に好ましい。あるいは、既述の複合材料からなる細長形シートから、所定の厚みの薄層を有するスリーブの形の部材を最初に作り、そしてその非発泡層に其後に前記被覆をほどこすこともできるが、これはあまり好ましい方法ではない。この場合には、スリーブの内面 (非発泡層) 上に前記重合体の有機溶媒溶液をフローコーティング (flow coating) 操作により適用することにより

被覆層を形成させることができる。一般にこの重合体材料は、約180°Fまたは190°Fまたはそれ以上の軟化点を有するものであることが好ましい。特に適当な前記材料の例にはポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)およびその混合物があげられる。ポリスチレンが非常に好ましい非粘着性材料である。この目的のために特に適したポリスチレンは、約85000より小さい分子重 (重量平均分子量) を有するポリスチレンである。約20000-70000の範囲内の分子量 (重量平均分子量) を有するポリスチレンが特に好ましい。適当な前記材料は市場で入手でき、たとえば、ダウ・ケミカル社製のポリスチレンはPS-1, PS-2, PS-3という名称で市販されている。PS-3は約60000の重量平均分子量を有するものであり、PS-1は約20000の重量平均分子量を有するものである。溶媒としては、任意の適当な有機溶媒が使用でき、その例にはエチルアセテート、n-プロピルアセテート、イソプロピルアセテート、トルエン、メチルエチルケトン、2-ニトロ

プロパン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、塩素化溶媒 (たとえばメチレンクロライド、1,1,1-トリクロロエタン) 等があげられる。この被覆用溶液の濃度は広い範囲内で種変えることができるが、固形分を約20-30重量%含む溶液を使用した場合に良い結果が得られる。もし所望ならば、この重合体材料の非粘着特性は、潤滑剤の添加により一層改善できる。たとえば、前記非発泡層に被覆をほどこす前にこの被覆用溶液に潤滑剤を添加することができる。潤滑剤は“有効潤滑量”使用でき、たとえば1-2重量%ないし数重量% (非粘着性固体重合体重量基準) 使用できる。特に適当な潤滑剤はシリコン油、たとえばジメチルポリシロキサン潤滑油である。適当な潤滑油の例には、ダウ・ケミカル社から“DC-200シリコン”なる名称で市販されているものがあげられる。

第1図記載の具体例では、容器の壁部と非発泡層との間に発泡層が配置されている。もう1つの好ましい具体例では、前記の場合と逆の構造のも

のが使用され、すなわち、容器の壁部と発泡層との間に非発泡層が配置される。このような“逆”の構造のものを“逆の構造のもの” (容器の壁部と発泡層との間に非発泡層が配置されているもの) を使用した場合に、かかる複合構造を有する熱収縮スリーブを外面に配置したガラス容器のガラス保持能力 (glass retention capability) が一層よくなることを見出された。細長形シートの端部を重ね合わせ、これを電熱棒 (bar) (電気ごて) またはその類似物を用いて封着することによりスリーブの形の部材を作ることを含む本発明方法を実施する場合に、前記の“逆の構造のもの”を作るのが特に有利である。さらに、前記の“逆の構造のもの” (すなわち、容器の壁部と発泡層との間に非発泡層を配置したもの) では、熱封着接合部が一層強くなることが判った。我々はこのことに関する理論的根拠の探究を望むものではないけれども、加熱接合部または熱封着接合部が強く、かつ構造

的に安定であるときに、当該スリーブのガラス保持能力が一層良くなるのであると思われる。

非発泡層に非粘着性重合体を添加する場合に、後者の重合体は、非発泡層および発泡層と融和し得るものでなければならない。その理由について説明する。本発明に従って細長形シートの端部を重ね合わせてこれを電熱棒（電気どて）等の加熱手段により熱封着してスリーブを作る場合に、この重ね合わせ部にある非粘着性重合体が非発泡材料と発泡層との間に配置されることになる。したがってこの重合体は発泡材料および非発泡材料と融和し得るものでなければならないのである。換言すれば、この重合体は前記両材料に熱封着できるものでなければならず、かつ、これらに充分な親和性を示すものでなければならない。

本発明に使用される前記複合構造体は、発泡重合体層（独立気泡含有発泡重合体層）と非発泡重合体層とからなり、しかして、後者の層は前者の発泡層に接層している。発泡層中の重合体材料それ自身は主として多量のポリスチレンからなり、

非発泡層への発泡層の接着強度はその最高値（極限值）ではないことが好ましい。すなわち、層24が独立気泡含有発泡層である場合には、ガラス保持能力を最高値にすることが所望されるときには、後で説明するようにこの2つの層の相互接着力は或値以上に強くしないようにすべきである。エチレンのホモ重合体、たとえばポリエチレンは一般にポリスチレンとは融和せず、そして前記の共重合体類はポリスチレンに対して、或限られた範囲内の融和性しかもっていない。したがってこれらの共重合体はポリスチレン中に、0重量多ないし融和可能量添加される。当業者には明らかなように、“融和可能量”とは、一般にポリスチレンと混和し得る程度の量のことであり、すなわち、これらの物質を混合しそして溶融押出操作を行ったときに均質な重合体材料を形成し得る程度の量のことである。本発明の一具体例においては非発泡層として、次の成分を有するものが使用される：エチレン成分、ビニルアセテート成分、 α,β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステル

そしてその中に次の物質が0重量多ないし融和可能量だけ添加される：エチレンとビニルアセテートとの共重合体、エチレンと α,β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステルとの共重合体、エチレンと α,β -モノエチレン型不飽和カルボン酸との共重合体；またはその混合物。同様に、非発泡層中の重合体材料は主として多量のエチレン成分からなり、そしてその中に次のものが添加成分として添加される：ビニルアセテート、 α,β -モノエチレン型不飽和カルボン酸、 α,β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステルまたはその混合物。ポリエチレンへのポリスチレンの接着性は非常に悪い。したがって、前記共重合体を発泡ポリスチレン層および／または非発泡層中の主成分材料に添加したときに、この添加によりこれらの層の相互接着性がよくなり、好ましい特性を有する複合構造体が得られるのである。しかしながら、最終パッケージ製品に最高のガラス保持能力を与えるために、層24が独立気泡含有発泡層であり、層22が非発泡層である場合には、

成分、 α,β -モノエチレン型不飽和カルボン酸成分、またはこれらの混合物からなる成分。一方、発泡層としては、ポリスチレンの他に、前記のものと同一型の成分を含むものが使用され、これによってこの2つの層の相互接着性が改善できる。一般に、発泡層中に存在するポリスチレン自身を除いて、発泡層中に存在する成分（化学物質）と同じ成分が非発泡層にも存在するようにするのが好ましいが、しかしこれは必須要件ではない。ポリスチレン含有発泡層に添加される共重合体の量は、主としてエチレン成分からなる非発泡重合体に添加成分として添加される成分（すなわち、ビニルアセテート成分； α,β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステル成分； α,β -モノエチレン型不飽和カルボン酸成分；またはその混合物である成分）の量と適当にバランスさせ、すなわち、接着力増強のために有効な量がこれらの層の中に存在するようにするのが好ましい。一般に、多量のポリスチレンを主成分として含む発泡層に添加される共重合体の量が少なければ少ない

ほど、非発泡層（エチレン成分を多量含むもの）への下記成分の添加量を一層多くしてこれらの層の相互接着力を強めることが必要であろう：ビニルアセテート成分、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステル成分（以下では「アルキルエステル成分」とも称する）、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸成分（以下「酸成分」とも称する）、またはこれらの混合物である成分。実際、本発明のもう一つの具体例では、発泡層として、実質的にポリスチレンのみからなるものを使用され、該発泡層への共重合体の添加は全く行われないのである。一方、この場合に使用される非発泡層は、この二つの層に相互接着力を与えるのに十分な量の前記添加成分を含むものでなければならない。しかしながら、この非発泡層中の重合体材料中に多量存在する主成分はエチレン成分でなければならない、発泡層中の重合体材料中に多量存在する主成分はポリスチレンでなければならない、すなわち、これらの二つの層の各々は、エチレン成分またはポリスチレンを一般に少なくとも

約60重量%含むものであり、好ましくは、エチレン成分またはポリスチレンを少なくとも約80重量%含むものである。多量のポリスチレンを主成分とする発泡層への前記共重合体成分の添加量、および多量のエチレン成分を主成分とする非発泡層への前記添加成分の添加量は、該共重合体の種類および最終製品の用途に左右されて種々変わるであろう。しかしながら、一般にこの添加量は迅速接着力判定試験により簡単に決定できる。この試験の実施方法について説明する。試験すべき複合構造体の各層を手で相互に引離し、または剝離する。そして非発泡層の面を検査して、発泡層形成材料がなお引付いている部分の面積を測定し、この測定値に基づいて接着力が充分であるかどうかを判定する。すなわち、これらの層を相互に引離したときに、発泡層の少なくとも一部が破損して、非発泡層に付着した状態のまま残った場合には、「充分な接着力あり」とみなすのである。一方、上記の場合とは反対に、この二つの層が容易に引裂かれ、非発泡層上に発泡層の一部が付着・

残存しなかった場合には“接着力試験不合格”とみなすのである。たとえば、発泡層が実質的に100%スチレンのホモ重合体からなり、そして非発泡層が実質的に100%エチレンのホモ重合体からなる場合には、この両層の相互接着力は弱く、この引裂き試験のときに、この二つの層（フィルム）は容易に分離し、非発泡層上への発泡層の残留は全く認められないことが確認された。既に説明したように、最終製品においてそのガラス保持能力をその最高値まで高めるために、発泡層を非発泡層の外側に配置する場合には、発泡層と非発泡層とを、“高度の接着力”よりは若干低い接着力をもって接着するのが好ましい。ここに“高度の接着力”とは一般に、この二つの層を手で相互に引離すかまたは剝離する操作を行ったときに、極端に大きい力が必要であるような接着力のことを意味し、そしてこのようなときには、この二つの相互に引離すことが実質的に不可能である場合が多い。このような高度の接着力は、本発明に従って諸操作を行うときには非常に都合のよ

いものであるけれども、このような高度の接着力は、最終製品のガラス保持能力を最高値まで強めるのに役立つものではないことが見出されたが、これは注目すべきことである。もう一つの極端な事態について、すなわち接着力が弱い場合について説明する。本発明方法に従って所定の装置において細長形の素材またはシートを用いて手早く操作を行うときに、この二つの層の相互接着力が弱い場合にはこれらの層が相互に分離することがあり、このために、原材料破損による経済的損失および最終製品の品質低下という好ましくない事態が生ずることがあり得るのである。したがって、最終製品の品質向上およびガラス保持能力の向上ならびに経済的効果の向上という目的に沿って操作効率を最高値まで高めるために、この二つの層の相互接着力の強さを前記の二つの極端な状態の間の値に調節することが好ましく、そしてこの調節は既述の調節方法に従って容易に行うことができる。発泡層形成用ポリスチレンへの前記の好ましい共重合体の添加は任意の慣用添加方法に従っ

て実施できる。たとえば、複合構造物を作る前に、これらの重合体材料をリボン混合器中で混合することができる。

同様に、非発泡層への前記の所望添加成分の添加は、たとえばポリエチレンに次の物質を添加または混合することにより簡単に実施できる：エチレンとビニルアセテートとの共重合体、エチレンとモノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステルとの共重合体、エチレンと α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸との共重合体またはその混合物。あるいはこの非発泡重合体層それ自体は単純にエチレン成分含有共重合体のみからなるものであってよい。すなわち前者の場合には、非発泡重合体層のエチレン成分は、“ポリエチレンであるエチレン成分と、共重合体中に存在するエチレン成分との混合物”の形で存在し、そして後者の場合には、該層中のエチレン成分は共重合体の形でのみ存在している。

エチレン成分を主成分とする非発泡層に添加成分として添加される成分はビニルアセテート、

本発明に使用される原材料は市場で入手でき、当業者は容易に、適当な材料を選択できるであろう。ポリスチレンについて述べれば、当業界で“一般用スチレン”と称されているポリスチレンを用いるのが好ましい。このようなポリスチレンの例にはダウ・ケミカル製の市販品“6041”、およびコッパ・ケミカル社製の“8G”があげられる。適当なポリスチレンは、約100000以上の、たとえば約240000-320000の範囲内の重量平均分子量を有し、かつ約1-5の範囲内のメルトフロー値（ASTM規格D12378-70；コンディションG）を有するものである。特に適当なポリスチレンは、約280000の重量平均分子量と、約2.0のメルトフロー値を有するものである。適当なエチレンとビニルアセテートとの共重合体は、ビニルアセテート含有量が約40重量%よりも少なく、かつエチレン含有量が約60重量%以上である共重合体である。このような共重合体の例には、ビニルアセテート含有量が約18-33重量%であり、エチレン含有量が約67-

α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステル、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸またはその混合物であるが、かかる添加成分の添加量は、既述の如く、これらの層（すなわち発泡層と非発泡層）の相互接着力を強めるに充分な量であるべきである。この添加量は、個々の添加成分の組成および個々の場合の使用条件に応じて種々変わるであろう。一般にこの添加量は、“多量のポリスチレンを主成分とする層への共重合体の添加量が最小値であるとき、たとえば約0%であるとき”に、最大値になるであろう。非発泡層中への接着力増強成分の最高許容添加量を定めるために実際に考慮すべき条件は、既述のガラス保持能力、品質、費用等の他に、この場合の組成物がシートまたはフィルムに成形し得るもの（好ましくは押出成形し得るもの）であるかどうかということ、および発泡層が弾性および可撓性を保持し、かつその表面が平滑かつ光沢性の、かつ一般に非フィブリング状態の、そして非粘着状態のものになり得ることである。

82重量%であり、かつメルトインデックスの値が約0.4-1.25であるU.S.I.社製の、エチレンとビニルアセテートとの共重合体があげられる。好ましい組成の該共重合体は、ビニルアセテート含有量が約28-31重量%であり、メルトインデックスの値が約1-3である共重合体である。エチレンと α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステルとの共重合体の例には、炭素原子3-5個のカルボン酸基と炭素原子1-3個のアルキル基とを有する共重合体があげられる。たとえば、アクリル酸-、メタクリル酸-、エタクリル酸メチル、-エチル、-プロピルエステル成分を含む共重合体があげられる。該共重合体は、エチレン含有量が約75重量%以上であり、モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステル含有量が約25重量%より少ないものであることが好ましい。さらに、該共重合体のメルトインデックスの値は約2より少ないことが望ましく、約1-3の範囲内の値であることが一層好ましい。特に好ましい該共重合体は、エチレンとエチルア

クリレートとの共重合体であり、そしてこのような共重合体の市販品の例には、エチルアクリレート含有量が約1.7 - 2.2重量%であり、エチレン含有量が約98.3 - 97.5重量%であり、メルトインデックスの値が約0.1 - 2.1であるユニオン・カーバイド社製の共重合体があげられる。特に好ましい該エチレン共重合体の例には、エチルアクリレート含有量が約1.1 - 2.2重量%であり、エチレン含有量が約8.9 - 7.8重量%である共重合体があげられる。一層好ましい該共重合体の例には、エチルアクリレート含有量が約1.5 - 1.8重量%であり、エチレン含有量が約8.2 - 8.5重量%であり、メルトインデックスの値が約1 - 3である共重合体があげられる。

エチレンと α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸との共重合体の例には、カルボン酸成分が炭素原子を3 - 5個有するもの（たとえばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸）である市販共重合体があげられる。このような共重合体の例には、エチレン含有量が約6.5重量%以上（好まし

くは約8.0重量%以上）であり、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸含有量が約3.5重量%未満（好ましくは約2.0重量%未満）である共重合体があげられる。かかる共重合体は、約1 - 5の範囲内のメルトインデックスを有するものであることが好ましい。

既に述べたように、エチレン成分を主成分とし、そしてその他にビニルアセテート成分、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステル成分、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸成分またはその混合物である成分を含む非発泡層は次の製法に従って製造できる。すなわち、ポリエチレンに次の共重合体を混合するかまたは添加することにより簡単に製造できる：ビニルアセテート、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステルまたは α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸とエチレンとの共重合体。ここで使用できるポリエチレンは当業界において周知の物質であり、当業者は適当なポリエチレンを容易に選択できるであろう。特に適当なポリエチレンは低

密度ポリエチレンであり、すなわち、約0.925 g/cm³またはそれ以下の密度を有するポリエチレンである。かかるポリエチレンの密度は一般に約0.910 - 0.925 g/cm³である。もし所望ならば、ポリエチレンと共重合体とを混合することにより重合体混合物を作る代わりに、該混合物と均等な共重合体のみを用いて非発泡層用重合体成分を作ることにも可能である。

本発明の好ましい具体例において使用される発泡重合体層は、ポリスチレン約90 - 95重量%および下記共重合体約5 - 10重量%を含むものである：ビニルアセテート約2.8重量%とエチレン約7.2重量%との共重合体。したがって、この場合に得られる発泡重合体層はスチレン成分約90 - 95重量%、ビニルアセテート成分約1.4 - 2.8重量%およびエチレン成分約3.6 - 7.2重量%を含むものである。好ましくはこの発泡層は該共重合体成分約7 - 8重量%およびポリスチレン成分約92 - 93重量%を含む。一方、この具体例において使用される非発泡重合体層は、ポリ

エチレン成分約60 - 90重量%を下記共重合体成分約10 - 40重量%との混合物の形で含むものである：ビニルアセテート約2.8重量%とエチレン約7.2重量%との共重合体。したがって、この場合に得られる非発泡層はエチレン成分約88.8 - 97.2重量%とビニルアセテート成分約2.8 - 1.2重量%とを含むものである。ビニルアセテートを非発泡層に添加するために、ポリエチレン約8.0重量%と前記共重合体約2.0重量%とを混合する操作を行うのが好ましい。しかしながら既述の如く、もし所望ならば、このような混合物を非発泡層の製造のために使用することは必ずしも必要ではなく、その代わりに、エチレン成分とビニルアセテート成分とを上記の割合で含む共重合体それ自体を使用することも可能である。

本発明のもう1つの好ましい具体例においては、使用される発泡重合体層が実質的にポリスチレンからなるものであり、一方、このとき使用される非発泡層は、エチレン約80 - 85重量%とエチルアクリレート約1.5 - 2.0重量%との共重合体

(たとえば、エチレン85%とアクリレート/5%との共重合体)とからなるものである。

使用される各材料の使用量は既述の調節方法に従って簡単に調節できる。一般に、次の如き使用量で各材料を使用したときに良好な結果が得られるであろう。発泡層中の重合体成分は、スチレン成分約85重量%以上と下記成分の重量%ないし約4-5重量%とを含むものである：ビニルアセテート、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステル、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸またはその混合物。エチレン成分の量は、使用される共重合体の組成に応じて種々変わるであろう。勿論この共重合体の量は、“ポリエチレンと融和し得る量”より多い量であってはならない。すなわちこの共重合体の使用量は“融和可能量”以下の量にすべきである。

非発泡層中の重合体成分の組成は既述の如く種々変えることができる。しかしその主成分はエチレン成分であり、他の成分の配合量は、“平滑な、光沢のある、かつ非粘着性の層面が形成されるよ

うに”種々変えることができる。後者の成分の例にはビニルアセテート、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸アルキルエステル、 α, β -モノエチレン型不飽和カルボン酸またはそれらの混合物である成分があげられ、そしてこれらの成分の配合量は、たとえば2または3重量%ないし約40重量% (たとえば28重量%) である。たとえばこの非発泡層はエチレン成分を約60-97.2重量% (好ましくは72-75重量%) 含み、そしてビニルアセテート成分、前記アルキルエステル成分、前記酸成分またはその混合物である成分を約2または3ないし約25または28重量%を含むものであってよい。

本発明に使用される前記複合構造体は、種々の使用方法に従って使用できるものである。しかしながら一般に、この複合構造体を、ガラス容器の周囲に付ける熱収縮スリーブとして使用する場合には、全体の厚みが約8-22ミルであり、非発泡層の厚みが約1-10ミル (好ましくは約2-5ミル) である複合構造体を用いたときに、非常

に良い結果が得られる。発泡層の密度は約4-25ポンド/立方フィート、たとえば約11-18ポンド/立方フィートであってよい。約15ポンド/立方フィートの密度を有し、かつ表面の細胞の数 (cell count) が約10000-22000個 (細胞) /平方インチである発泡層を用いるのが有利である。ここで使用される複合構造体は、機械方向 (すなわち、スリーブ自体についていえばその周方向 (半径方向)) への収縮率が、それと直角な方向 (すなわち、スリーブについていえば軸方向) への収縮率よりもはるかに大きいような熱収縮特性を有するものである。たとえば、“機械方向への熱収縮率”対“それと直角な方向への熱収縮率”の比は、たとえば、少なくとも約2.5:1であり、好ましくは、少なくとも約3:1である。一層具体的にいえば、たとえば約200-300°Fという温度範囲において熱収縮が機械方向に約35-85%の熱収縮率で起り、それと直角の方向に約3-32%の熱収縮率で起るようになるのが有利である。

熱収縮し得る複合構造体は、当業界で周知の技術に従ってシートの形にすることができる。次いでこのシートを本明細書記載の方法に従って使用するのである。熱収縮し得る独立気泡含有発泡層は、当業界で周知の熱収縮可能発泡ポリスチレン製造技術を用いて製造できる。非発泡層は、周知の非発泡ポリエチレンシート (またはフィルム) 製造技術を用いて製造できる。そしてこれらの2つの層を常法に従って接合して複合構造体を作る。好ましい複合構造体製造方法として、次の如き押出被覆工程を含む製造方法があげられる。ポリスチレンを主成分としかつ任意成分として既述の共重合体またはその混合物を含む熱収縮可能-独立気泡含有フィルムまたはシートを前もって作っておき、そしてその上に、押出被覆技術に従って前記非発泡層 (すなわち、エチレンを主成分とし、かつそれとの混合状態で他種成分 (たとえばエチルアクリレートまたはビニルアセテート等) を含む非発泡層) を被覆するのである。非発泡層自体に前記の如き特定の“熱収縮し得る特性”を与え

るためにこの非発泡層を延伸することは必ずしも必要ではない。このときの必須条件は、熱収縮可能発泡重合体材料層の上に、押出被覆操作によって非発泡重合体材料を被覆しなければならないということだけである。

熱収縮可能発泡層を作るための方法の一例として、米国特許第3767496号明細書記載の方法があげられる。他の種々の技術も当業者には明らかであろう。本発明に使用される熱収縮可能発泡層の製造原料である独立気泡含有-熱収縮可能組成物 (composite) を作るための好ましい製造方法の一例について述べる。この製造方法は、タンデム型押出機 (tandem extruders) を用いる吹込発泡技術 ("blown bubble" technique) として周知の製造技術を利用するものである。ここに使用される押出機のうちの1つはベント孔付 (vented) 押出機であり、他の1つは、環状 (一般に円筒状) の押出ダイと、それに適合するマンドレル (complementing mandrel) とを有し、そしてこれらを通じて発泡体 (blown bubble)、またはチ

ューブが押出されそして引張られるようになってゐる押出機である。このチューブを切り、たとえば、その直径の両端に相当する部分を縦方向に切り、そして巻取ホイールに巻取る。この巻取ホイールのために押出生成物が張力下におかれ、所望の延伸操作が実施され、その結果として、熱収縮特性を有する配向発泡層が得られるのである。さらに、空気冷却を行って、ダイから出る材料の側面に、所望のスキン層 (skin layer) を生成させる。この押出方法においては第1押出機に適当な重合体材料、すなわちポリスチレンと、任意成分である共重合体と、所定の発泡剤および/または核形成剤 (nucleators) と、適当な助剤 (たとえば顔料、安定剤等) とを入れる。これらの材料は該押出機中で混合、加熱され、そして押出されて第2押出機に入り、そこで熱収縮可能発泡層が形成され、そしてシートまたはフィルム形で巻取られる (すなわち、巻取物の形のものにされる)。一般に、前記ポリスチレンおよび共重合体 (またはその混合物) は、押出機中の原料供給用ホッパー

ーに入れる前に、リボン混合器等の適当な混合器中で混合しておくのが有利である。任意の周知発泡剤が単独で、または適当な核形成剤と一緒に使用でき、そしてこれらは "効果的な発泡または細胞形成が実施できる程度の量" 使用できる。たとえば化学的発泡剤が使用でき、その例には、周知のアゾ化合物、N-ニトロソ化合物、スルホニルヒドラジドがあげられる。しかしながら、好ましい発泡剤は物理的発泡剤であり、そしてこれを核形成剤と一緒に使用するのが最も好ましい。物理的発泡剤の例にはアルカン (たとえばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等)、ハロゲン化物 (たとえばメチルクロライド、メチレンクロライド、トリクロロエチレン、ジクロロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロジフルオロメタン等) があげられる。特に適当な発泡剤はペンタンであり、これは核形成剤と一緒に使用するのが好ましい。核形成剤の例には、重炭酸ナトリウムとクエン酸との混合物があげられる。

かくして得られた巻取物の形のシートまたはフィルムには、適当な方法によってデコレーション操作が実施でき、そして其後に、前記複合構造体製造原料として直接使用できる。前記の如く、もし所望ならば、この巻取物には慣用デコレーション操作が実施でき、そしてこの操作は、フレキソグラフ技術 (flexographic technique) に従って、溶媒基剤インク (solvent based ink) を用いて行うのが好ましい。吹込みバブル (blown bubble) の内面であり、かつ、より小さいスキン層を有する面であるシート面に、デコレーション操作を行うのが望ましい。

この複合構造体の最終仕上げ操作は慣用技術を用いて実施でき、しかしてこの慣用技術の例には下記刊行物に記載されている技術があげられる: 「エンサイクロペディア、オブ、ポリマー、サイエンス、アンド、テクノロジー」第3巻第777頁 (1965年)、および「ポリエチレン」(レインホルド社の「プラスチック、アプリケーション、シリーズ」第1巻) 第87頁。

前記押出被覆用押出機は普通のスクリーマー式押出機であってよく、そしてこれに所定の重合体成分を既述の如く共重合体の形で、または混合物の形で供給する。この押出機中のスリットダイは2つのロールの近辺に配置されている。このロールのうち1つは、冷却された平滑なロールであり、他の1つは、平滑なゴムをかぶせた圧力ロールである。勿論、この押出機に供給される重合体材料には慣用助剤 (adjuncts) が配合できる。巻取物の形にされている熱収縮可能発泡シートまたはフィルム (これは、デコレーション操作を行った表面をもつものである) を、前記の2つのロールのニップ部を通過させる。そして、押出被覆用押出機のスリットダイから出た押出物 (非発泡シート) もまた前記の2つのロールのニップ部を通過させ、これによって、この2つの材料を接触させて接層する。本発明の一具体例に従って非発泡層の外側に発泡層を配置し、そしてこの発泡層が予じめデコレーション操作を行ったものである場合には、非発泡層を発泡層の裏面 (すなわ

ち非デコレーション面) に適用するのである。本発明のもう1つの具体例に従って非発泡層を発泡層の外側に配置する場合には、発泡層はデコレーション面をもつものであることが好ましく、そして、非発泡層を発泡層のデコレーション面に適用するのが望ましい。

本発明の一具体例に従って非発泡層を発泡層の外側に配置する場合には、発泡層の上に押出被覆操作によって非発泡層を被覆する前に、発泡層にデコレーション操作を行うことは必ずしも必要ではない。しかしながら、このようなデコレーション操作を行うことにより、複合構造体に、もう1つの重要な特性が付与されるのである。すなわち、このデコレーションがこの2つの層の間に存在するようになり、これが非発泡層を通じてすけて見えるようになり、かつ非発泡層自体により保護されているので、耐久力のある永久的なデコレーションが形成されることになるのである。たとえば、このような層配置により苛性アルカリまたは他の薬品に対してすぐれた抵抗力を有するデコ

レーションが形成できる。上記材料は前記複合構造体の一例であり、そしてこれをロールに巻取って前記熱収縮可能複合構造体として使用する。この複合構造体は、米国特許第3767496号、第3802942号および第3706968号明細書記載の方法に従って使用できる。

本発明の一具体例に従って発泡層を非発泡層の外側に配置する場合には、発泡層の上に押出被覆操作によって非発泡層を被覆する前に発泡層にデコレーション操作を行うことは必ずしも必要ではない。すなわち、前もって製造された発泡層の上に非発泡層が押出被覆操作により直接被覆できるのである。この非発泡層は発泡層の外面上に被覆するのが好ましい。ここに発泡層の“外面”とは、吹込発泡技術に従って操作によって形成させる発泡部の外面のことであり、すなわち、より大きいスキン層をもつ表面のことである。この複合体には其後にデコレーション操作が既述の方法に従って実施できる。このデコレーションは発泡層の外方暴露面に形成させるのが好ましい。非粘着

性の重合体層または被覆物を適用する場合には、複合体を適当なデコレーション装置に送り込む前に、非発泡層の暴露面 (外界に面している表面) を重合体の有機溶媒溶液で被覆し、溶媒を蒸発させることにより、この複合体の非発泡層の上に所望の非粘着性重合体層または被覆を形成させるのが有利である。複合体の非発泡層の暴露面に非粘着性重合体の溶液を適用するための適当な適用方法は、この面をグラビアロール (gravure rolls) の間を通過させ、そしてこのロールを通じて前記被覆用溶液を供給して被覆をほどこすことである。発泡層上に押出被覆操作により非発泡層を被覆する前に発泡層にデコレーション操作を行った場合においても、必須操作は次のことだけである。すなわち、複合体を、グラビアロール等の適当な手段を通過させて非粘着性重合体を溶液の形で非発泡層上に被覆し、次いで溶媒を蒸発させて、残存重合体からなる被覆層を非発泡層上に形成させることだけである。かくして得られた材料 (すなわち、所望に応じて発泡層の外面にデコレーション

をほどこし、そして所望に応じて非発泡層の外面上に非粘着性重合体からなる被覆をほどこした複合体)は、本発明に使用される熱収縮可能複合構造体の一例であるが、これをロール上に巻取るのである。この熱収縮可能複合構造体は米国特許第3767496号、第3802942号、第3760968号記載の方法に従って使用できる。

この複合構造体からなるシートまたはフィルムを適当に切断して細長形シートまたはフィルムを作り、そしてこれからスリーブまたはチューブ状部材を作るのである。かかるスリーブ等の前記部材は次の方法に従って製造できる。この細長形シートの端部を相互に接触させ、好ましくは該端部を重ね合わせ、そしてこれを適当な手段によって封着し、たとえば、これらの端部を加熱棒(電熱棒)または電熱線で加熱することにより熱封着する。

かくして得られたスリーブの主熱収縮方向は、押出機の主方向、換言すればこのスリーブの半径方向(周方向)と実質的に一致し、最小熱収縮方

向は、押出機の方角に対して直角の方角、すなわちスリーブの軸方向と実質的に一致する。本発明の一具体例に従えばこのスリーブは、非発泡層が発泡層の内側に配置されるように製造される。このスリーブ部材は其後に容器10の側壁20の周囲に、抜き差し自在に配置される。このとき、非発泡層は容器の壁面に隣接させ、発泡層は非発泡層の外側に配置する。本発明のもう1つの具体例に従えば、スリーブは次の配置方法に従って配置される。すなわち、このスリーブを容器10の側壁20の周囲に、抜き差し自在に配置するときに、独立気泡含有発泡層を容器の壁面に隣接させ、非発泡層を発泡層の外側に配置するのである。

其後に、慣用加熱技術に従って、たとえば炉内加熱方法に従って、熱収縮可能スリーブ部材を収縮させるのに充分な温度に、かつ充分な時間加熱し、このスリーブ部材を容器10の壁面にぴったり係合させるのである。

前記の種々の説明に基づいて当業者は容易に本発明を実施できると思われるが、本発明をなお一

層詳細に説明するため、次に、本発明の2つの実施例を示す。

実施例1

この実施例は、非発泡層を外側に配置することを含むものである。

本発明に従って使用される熱収縮可能複合体を、既述の製法に従って次の操作を行うことにより製造した。

独立気泡含有発泡層は次の製法に従って製造した。寸法 $4\frac{1}{2}$ インチ、長さ対直径の比(L/D)24:1の通気孔付押出機を、L/D比24:1の6インチスクリー式押出機と一緒に用いてタンデム操作を行った。重量平均分子量約28000、メルトフロー値約2.0の一般用ポリステレンを最初にリボン混合機中で、エチレンとビニルアセートとの共重合体と混合した。この共重合体はビニルアセート含有量約28重量%、エチレン含有量約72重量%、メルトインデックス値約3.0のものであった。この混合操作により、ポリステレン73重量%と共重合体7重量%とからなる重

合体材料が得られた。

次いで前記の $4\frac{1}{2}$ インチ押出機に、前記重合体材料99.25重量%、重炭酸ナトリウム約0.34重量%、クエン酸約0.26重量%およびホワイトミネラルオイル約0.15重量%からなる押出原料を供給した。一般にこの $4\frac{1}{2}$ インチ押出機は約240-425°Fの温度で操作し、そしてこの $4\frac{1}{2}$ インチスクリー式押出機の胴部にある通気孔(ベント孔)に、ペンタンを注入した。注入量は6重量%(前記供給原料重量基準)であった。この押出機からの押出生成物を約425°Fにおいて前記6インチ押出機に供給した。該6インチ押出機中の帯域温度を約250-290°Fの範囲内の値に保つために、該6インチ押出機に適当な冷却装置を取付けた。この6インチ押出機の円形ダイ(circular die)を通じて押出生成物をチューブ状部材の形で押出した。なお、この円形ダイは約307°Fの温度に保った。

このチューブ状部材を引張ロール(tension rollers)によってサイジングマンドレルに沿っ

て引張った。このサイジングマンドレルは約120°Fの温度に維持されているものであった。次いでこのフィルム（すなわちチューブ状部材）を、その直径方向において互いに向かい合った状態で配置されている複数のナイフによって縦方向に切断した（slit）。

ダイから押出生成物が出るにつれてその外面を、約7-8オンス／平方インチの圧力を有する空気と接触させ、一方、内面は、約14オンス／平方インチの圧力を有する空気と接触させることにより、これらの面に、層厚がそれぞれ異なるスキン層を形成させた。

使用されたマンドレルの直径は約2.24インチであり、チューブ型ダイの直径は約1.275インチであり、したがってブローアップ比（blow up ratio）は約1.76であった。さらに、独立気泡含有発泡層が機械方向において300°Fにおいて約65-85%の熱収縮率を有し、それと直角の方向において300°Fにおいて約20-30%の熱収縮率を有するものになるように、前記ロール

ポンド／時になるように操作し、胴部温度は約320-420°Fであり、ダイの温度は約430°Fであった。

この押出機のスリットダイから約3ミルの厚さのフィルム（非発泡フィルム）を押出し、そしてこのフィルムを2つの並置ロールの間のニップ部に供給した（これらのロールのうちの1つは水浴ロールであり、他の1つは平滑なゴムで被覆したロールであった）。また、発泡層（発泡フィルム）もその巻取部からこのニップ部に供給し、これらの2つのフィルムを圧して非常に良好な接着部を形成させた。このとき、向かいあっている表面は非常に滑らかであった。なお、この場合には、発泡層の両面のうちの1つより薄いスキン層を有する面（すなわち、デコレーション操作を行った面）を非発泡層と接触させた。

この押出被覆工程から出た生成物を機械方向に沿って切断して、複合構造体からなる細長形ストリップまたはシートを作り、これをロールに巻取って貯蔵した。

に引張力をかけた。かくして得られた熱収縮可能発泡層の密度は約1.3ポンド／立方フィートであり、その層厚は約1.5ミルであった。次いで、この熱収縮可能-独立気泡含有発泡層を巻取ロールに巻取った。このとき、このシートの端部を切断ナイフでトリミングして、比較的一様な巾を有するシートにした。さらに、フレキシングラフィック、デコレーション技術を用いてシートの片面にデコレーション模様（decorative image）をつけた。前記の熱収縮可能発泡層製造方法において、生成物の生産量は約530ポンド／時であった。

非発泡層は次の製法に従って製造した。L/D比が20:1である2 $\frac{1}{2}$ インチスクルー式押出機に、メルトインデックス値3.0、密度0.921g/ccのポリエチレン80重量%と、エチレン-ビニルアセテート共重合体約20重量%（この共重合体はビニルアセテート約28重量%とエチレン約72重量%とを含むものであって、そのメルトインデックス値は約3.0であった）とからなる原料を供給した。この押出機はその生産量が約95

前記複合構造体からなる細長形ストリップをその直角方向に沿って切断し、一般に円筒形であるマンドレル上に巻いた。かくして得られたシートは縦端部を重ね合わせ、そして、重ね合わせた状態でこれを電熱棒と接触させることにより熱封着し、スリーブを作った。なお、このスリーブを作る操作は、発泡層がこのスリーブの内側に配置され、非発泡層が外側に配置されるようにして行った。なおまた、主収縮方向がスリーブの周方向または半径方向に実質的に一致するようにした。

一般に前記複合材料を作る操作、たとえば前記スリーブを作る操作および前記パッケージを作る操作は、米国特許第3767496号および第3802942号明細書記載の方法に従って次の如く実施した。平滑な、または非フィブリン化状態の表面をもつスリーブ部材を、添付図面記載の型のガラス容器の底部から、このガラス容器の側壁部の周囲に、抜き差し自在にはめこみ、スリーブの下端部がこの容器の下端部より約半インチ下側に位置するようにした。この容器は予じめ約240

下の温度に加熱されていたものであったので、このスリーブをこの容器の周囲にいわゆる入れ子の形で取付けたときに、初期 (initial) 熱収縮が起り、スリーブはこのびんの周囲に具合よく保持されるようになった。一般に、このスリーブの内部直径は、容器の直径よりごく僅か大きくし、すなわち約0.3/インチだけ大きくした。

このスリーブを取付けた容器を、加熱用トンネル炉に入れて約400°Fに約5-6秒加熱した。これによって最終 (final) 熱収縮が起り、スリーブは容器の壁面にぴったりと係合し、スリーブの下部も、容器の底部の凹面に向かう方向に (すなわち内方に) 沿って収縮した。

この複合構造体はすぐれた安定性を有するものであり、すなわち前記2つの層の相互接着力は非常に良好であった。さらに、従来みられた“割目または裂け目が生ずる”という重大な欠点は、本発明によって著しく改善できることが判った。かくして得られた容器は非常に美しい外観を有するものであった。また、このスリーブ自体も、この

ような利用分野において所望されている“ほどよく調和された諸性質を有すること”という条件を完全に満たすものであった。

発泡層が実質的にポリスチレンからなるものであり (すなわち、共重合体は添加しない)、そして非発泡層が実質的にエチレン約85重量%とビニルアセテート約15重量%とからなるものであるような材料を用いて前記の実験を繰返した場合においても、前記の場合と同様に、非常に良い結果が得られた。

実施例2

この実施例は、発泡層を外側に配置することも含むものである。

ここで使用された熱収縮可能複合構造体は、次の製造方法に従って製造したものであった。

独立気泡含有発泡層は、長さ対直径の比 (L/D 比) が24:1である通気孔 (ベント孔) 付の $4\frac{1}{2}$ インチ押出機と、 L/D 比が24:1である6インチスクリー式押出機とをタンデム方式で操作することにより製造した。

押出機に供給した。後者の押出機には適当な冷却装置を設け、この6インチ押出機の帯域温度が約250-290°Fの値に維持できるようにした。

この6インチ押出機の円形ダイを通じて、チューブ状部材の形で押出生成物を押出した。このダイの温度は約307°Fに保った。

引張ロールにより、このチューブ状部材をサイジングマンドレルに沿って引張る操作を行った。このサイジングマンドレルは約120°Fの温度に保った。

次いでこのフィルム (チューブ状部材) を、その直径方向において向かい合った状態で配置されている複数のナイフにより、縦方向に切断した。

このダイから押出生成物が出るにつれて、その外面を、約7-8オンス/平方インチを有する空気と接触させ、一方、内面は約14オンス/平方インチの圧力を有する空気と接触させることにより、各々の面に、それぞれ相異なる厚みを有するスキン層を作った。ここで使用されたマンドレルの直径は約22.4インチであり、チューブ状ダイ

最初に、重量平均分子量約280000、メルトフロー値約2.0の一般用ポリスチレンをリボン混合器中で、エチレンとビニルアセテートとの共重合体と混合した。この共重合体はビニルアセテート約28重量%とエチレン約72重量%とからなり、そしてそのメルトフロー値は約3.0であった。この混合操作により、ポリスチレン約90重量%と共重合体約10重量%からなる重合体材料を作った。

この重合体材料約99.25重量%、重炭酸ナトリウム約0.34重量%、クエン酸約0.26重量%およびホワイートミネラルオイル約0.15重量%からなる供給原料を、前記の $4\frac{1}{2}$ インチ押出機に供給した。この $4\frac{1}{2}$ インチ押出機は一般に240-425°Fにおいて操作し、そしてペンタン (使用量は6重量% (前記供給原料重量基準)) を、この $4\frac{1}{2}$ インチのスクリー式押出機の胴部の通気孔 (ベント孔) に注入した。

前記の $4\frac{1}{2}$ インチ押出機から出された押出生成物を、約425°Fの温度において前記の6インチ

の直径は約1.275インチであり、したがって、ブローアップ比は約1.76であった。

機械方向における熱収縮率が300°Fにおいて約65-85%であり、それと直角な方向における熱収縮率が300°Fにおいて約20-30%である独立気泡含有発泡層が得られるように、前記ロール上に適用する引張力を調節した。

かくして得られた熱収縮可能発泡層の密度は約1.2ポンド/立方インチであり、この層の厚みは約1.3ミルであった。この独立気泡含有-熱収縮可能発泡層(密度=1.2ポンド/立方インチ; 層厚=1.3ミル)を巻取ロールに巻取ったが、このとき、シートの端部のトリミングを、切断ナイフを用いて行い、比較的一様な巾を有するシートにした。前記の熱収縮可能発泡層製造方法においては、その生産量は約530ポンド/時であった。

非発泡層は次の製法に従って製造した。L/D比が20:1である2 $\frac{1}{2}$ インチスクリー式押出機に、密度約0.930g/cm³、メルトインデックス値約1.5のエチレン-エチルアクリレート共重合体

を供給した。この共重合体はエチレン成分約80-85重量%とエチルアクリレート成分約15-20重量%とからなるものであった。

この押出機は、その生産量が約95ポンド/時になるように操作した。その胴部温度は約320-420°Fであり、ダイの温度は約430°Fであった。

前記のダイ(スリットダイ)から約2ミルの厚さのフィルム(非発泡フィルム)を押出し、このフィルムを2つの並置ロールのニップ部に供給した(これらのロールのうちの1つは水冷ロールであり、他の1つは平滑なゴムで被覆したロールであった)。

同様に、発泡層もまたその巻取部から前記ニップ部に供給し、ここでこれらのフィルムを一様に押圧して接合し得るようにした。このときに相互に向かい合った2つの面は非常に平滑であった。なお、この場合には非発泡層を発泡層の外面に接触させた。この発泡層の“外面”とは“吹込みバブル”(blown bubble)の外面のことであり、換

言すれば、より薄いスキン層を有する表面のことである。

この押出被覆工程から出た生成物はグラビアロール部を通過させ、これによって、エチレン-エチルアクリレート共重合体からなる非発泡層の上にポリスチレンの有機溶媒溶液を被覆した。ここで使用された被覆液は、エチルアセテートとn-プロピルアセテートとの混合液(混合比=約1:1)である溶媒中にポリスチレン(重量平均分子量=約20000)を30重量%含むものであった。溶媒蒸発後に得られた被覆層の厚みは約0.036ミルであった。しかし一般には、この被覆層の厚みは約0.01-0.1ミルの範囲内の値であれば充分であるといえることができる。

非発泡層の外面上にポリスチレンからなる被覆層を有する複合構造体を、其後に慣用フレキシグラフィックデコレーション装値に入れ、該装値においてフレキシグラフィック溶媒を基剤とせるインク(flexographic solvent based inks)を用いて発泡層の外面上にデコレーション模様を形成

させた。

このようにして得られたデコレーションおよび前記被覆層をもつ熱収縮可能ラミネートを、其後に機械方向に沿って切断して、この複合構造体からなる細長形ストリップまたはシートを作り、これを貯蔵ロールに巻取った。

この複合構造体からなる細長形ストリップをその直角方向に切断し、そして、一般に円筒形態のマンドレルに巻いた。かくして得られたシートの縦端部を重ね合わせ、この重ね合わせた部分を電熱棒により熱封着した。この電熱棒の温度は約280-300°Fであった。このスリーブ製造操作においては、発泡層をスリーブの外側に配置し、非発泡層を内側に配置し、そして主熱収縮方向がスリーブの周方向または軸方向にほぼ一致するようにした。一般にこの複合体材料の加工操作、たとえばスリーブの製造操作およびパッケージの製造操作は、米国特許第3767496号および第3802942号明細書記載の方法に従って行った。このスリーブ部材は全高スリーブ(full height

sleeve)であり、すなわち、ガラス容器の実質的に全部を覆うスリーブであった。

平滑な非フィブリル化表面をもつ前記スリーブ部材を、添付図面に記載の型のガラス容器の底部からこの容器にはめこんで、この容器の側壁の周囲に、いわゆる入れ子の形で配置した。このとき、このスリーブの下端部はこの容器の下端部から約 $\frac{1}{2}$ インチ下に位置するようにした。この容器は前もって約240°Fの温度に加熱しておいた。したがって、この容器の周囲にこのスリーブを、抜き差し自在の状態で配置したときに、スリーブの初期熱収縮が起り、スリーブはこのびんの周囲上に具合よく保持されるようになった。

一般に、このスリーブの内部直径はこの容器の直径より大きくし、すなわち約0.3インチ大きくした。

スリーブのついている容器を加熱用トンネル炉に入れ、約400°F下に約5-6秒加熱した。これによって、スリーブの最終熱収縮が起り、スリーブは容器の壁面にぴったりと係合し、スリーブの

下部は内側に収縮し、すなわち容器の凹面状底部の内側に向う方向に沿って収縮した。

従来みられた割目および裂け目の生成という好ましくない事態は、本発明に従えば充分改善できることが確認された。本発明に従って得られた容器は非常にすぐれた外観を有し、かつガラス保持能力も優秀であった。このスリーブは、このような利用分野において所望されている条件“所望通りにほどよくバランスした諸性質を有すること”を完全に満たすものであった。

約3ミル、約4ミルおよび約5ミルの厚さを有するエチレン-エチルアクリレート共重合体フィルムをそれぞれ用いて前記の諸操作を繰返した。この場合にも、該材料を用いて製造された最終パッケージ物品は非常にすぐれたガラス保持能力を有し、そして一般に、パッケージのガラス保持能力は前記フィルムの厚さに応じて一層改善できることが判った。

次いで、発泡層が非発泡層とガラス面との中間部に配置されていること(すなわち非発泡層が外

側に配置されていること)を除いて、前記の複合構造体と同様な型の複合構造体を作った。後者の型の材料(すなわち、非発泡層が外側に配置されているもの)を試験した結果、実施例2に記載の複合構造体(すなわち、発泡層が外側に配置されているもの)の方がガラス保持能力が一層すぐれていることが判った。さらにまた、実施例2記載の複合構造体(発泡層を外側に配置されているもの)を用いた場合に得られるガラス保持能力と同じ能力を、もう1つの種類の複合構造体(非発泡層を外側に配置したもの)に保たせるためには、後者の複合構造体中の非発泡層の厚みを一層厚くしなければならないということも見出された。このことが示す経済上の効果は、当業者には全く明らかであろう。すなわち、ガラス容器の側壁と発泡層との間に非発泡層を配置することによりガラス保持能力が一層よくなり、そして前記の大きい経済的効果が得られるのである。

前記の2つの型の複合構造体の破壊試験を行った結果、実施例2記載の複合構造体(非発泡層を

容器の側壁と発泡層との間に配置したもの)は、他の型の複合構造体(非発泡層を外側に配置したもの)よりも、“熱封着操作により形成されたシーム(継ぎ目)が裂ける割合”が、はるかに少ないことが見出された。

本明細書には、当業者が本発明を容易に実施できる程度に、本発明の種々の具体例について詳細に記載されているけれども、本発明はその範囲を逸脱することなく種々の態様変化が可能なものであることは容易に理解され得るであろう。特許請求の範囲の記載から明らかなように、各層は重合体材料からなるものであるが、これらの層のうちの1つまたは両者には慣用助剤(顔料、安定剤、可塑剤等)が配合できる。しかしながら多くの場合において、かかる助剤の配合はほとんど不必要であろう。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る複合構造体からなるスリーブを取付けた容器の一具体例の垂直断面図である。

10…容器；12…複合構造体からなる熱収縮スリーブ；14…上部リム；16…開口部；18…底部；20…環状側壁；22…第1層（発泡重合体層）；24…第2層（非発泡重合体層）。

代理人の氏名 川原田 一 穂

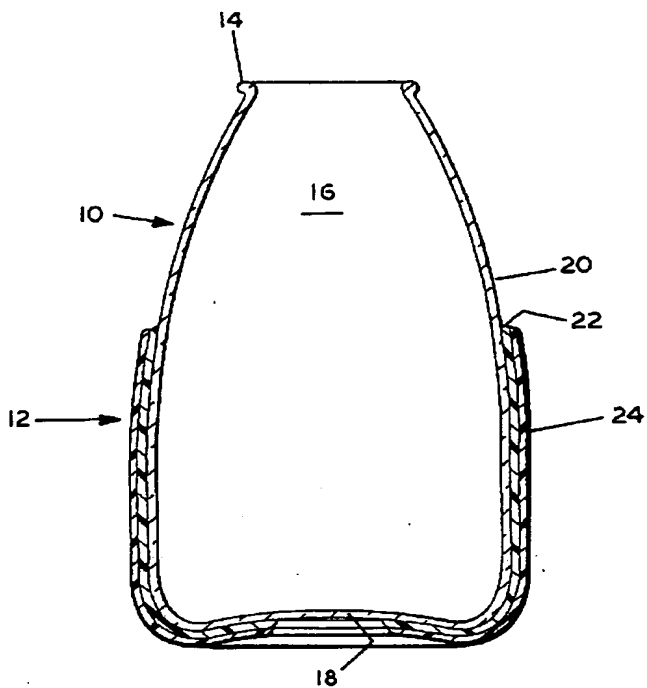


FIG. 1